

DE3534874

Publication Title:

Soluble crosslinkable acrylate copolymer, processes for its preparation and coating agents based upon the acrylate copolymer

Abstract:

Abstract not available for DE3534874

Abstract of corresponding document: US4988760

The invention relates to a soluble, cross-linkable acrylate copolymer which is obtainable by copolymerization of more than 3 to 30% by weight of monomers having at least two polymerizable, olefinically unsaturated double bonds, from 5 to 50% by weight of monomers having a cross-linkable group, with the exception of hydroxyl groups and carboxyl groups, and from 20 to 92% by weight of further monomers having a polymerizable, olefinically unsaturated double bond, the sum of the monomers being 100% by weight. The invention furthermore relates to processes for the preparation of acrylate copolymers and coating agents based on the acrylate copolymers according to the invention. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3534874 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 34 874.7
㉑ Anmeldetag: 30. 9. 85
㉒ Offenlegungstag: 2. 4. 87

㉓ Int. Cl. 4:
C08F 220/00
C 08 F 2/38
C 08 F 220/20
C 08 F 220/32
C 08 F 220/36
C 08 F 220/58
C 09 D 3/80

DE 3534874 A1

㉔ Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

㉕ Erfinder:
Jung, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 4715 Ascheberg, DE;
Sievers, Axel, Dipl.-Chem. Dr., 4400 Münster, DE

㉖ **Lösliches, vernetzbares Acrylatcopolymerisat, Verfahren zu seiner Herstellung und Überzugsmittel auf der Basis des Acrylatcopolymerisats**

Die Erfindung betrifft ein lösliches, vernetzbares Acrylatcopolymerisat, welches erhältlich ist durch Copolymerisation von mehr als 3 bis 30 Gewichts-% Monomerer mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, 5 bis 50 Gewichts-% Monomerer mit einer vernetzbaren Gruppe, wobei Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen ausgenommen sind und 20 bis 92 Gewichts-% weiterer Monomerer mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung, wobei die Summe der Monomerer 100 Gewichts-% beträgt. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate sowie Überzugsmittel auf Basis der erfindungsgemäßen Acrylatcopolymerisate.

DE 3534874 A1

Patentansprüche

1. Lösliches Acrylatcopolymerisat, erhältlich durch Copolymerisation von Monomeren mit mindestens 2 polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, Monomeren mit mindestens einer vernetzbaren Gruppe und weiteren polymerisierbaren Monomeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß es

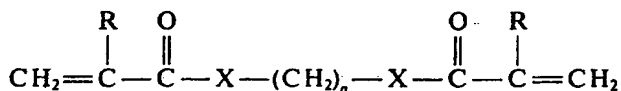
a₁) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomere mit mindestens 2 polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen

a₂) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, Monomere mit einer vernetzbaren Gruppe außer Hydroxyl- und Carboxylgruppen

und

a₃) 20 bis 92 Gew.-% weiterer Monomere mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung einpolymerisiert enthält.

2. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a₁ der allgemeinen Formel



entspricht, in der bedeuten:

R = H oder CH₃,

X = O, NR', S mit R' = H, Alkyl, Aryl

n = 2 bis 8.

3. Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a₁ ein Umsetzungsprodukt aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung und Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat ist.

4. Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a₁ eine mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte Polycarbonsäure oder ungesättigte Monocarbonsäure ist.

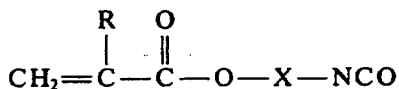
5. Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a₁ durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit ungesättigten, polymerisierbaren Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen oder Aminen herstellbar ist.

6. Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a₁ ein Diester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 1500, bevorzugt weniger als 1000, und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.

7. Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die weiteren polymerisierbaren Monomeren der Komponente a₃ ausgewählt sind aus der Gruppe Styrol, Vinyltoluol, Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Alkoxyethylacrylate und Aryloxyethylacrylate und der entsprechenden Methacrylate, Ester der Malein- und Fumarsäure.

8. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Monomeren der Komponente a₂ Isocyanatgruppen enthalten.

9. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Monomeren der Komponente a₂ Isocyanatoalkylester ungesättigter Carbonsäuren sind, die der allgemeinen Formel

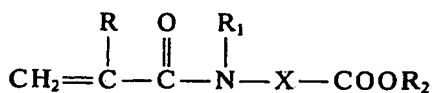


entsprechen, in der bedeuten:

R = H, CH₃, C₂H₅,

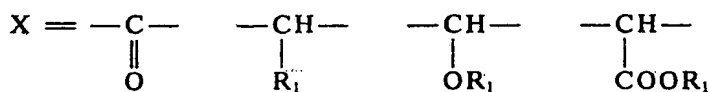
X = (CH₂)_n mit n = 1–12

10. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Monomeren der Komponenten a₂ der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:



mit R = H, Methyl

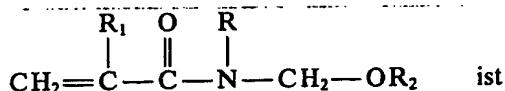
R₁ = H, Alkyl, Aryl R₂ = Alkyl



11. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a₂ Methacrylatamidoglycolatmethylether ist.

12. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**,

zeichnet, daß die Komponente a_2 ein Alkoxymethylacrylamid oder ein Alkoxymethylmethacrylamid der allgemeinen Formel



wobei

$\text{R}_1 = \text{H}$, Methyl

$\text{R}_2 = \text{H}$, Alkyl

$\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl
bedeutet.

13. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 10, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a_3 bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomere, hydroxylgruppenhaltige Monomere und/oder bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomere, carboxylgruppenhaltige Monomere in das Acrylatcopolymerisat einpolymerisiert sind.

14. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren der Komponente a_2 Glycidylgruppen enthalten.

15. Lösliches Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Glycidylgruppen enthaltenden Monomeren der Komponente a_2 Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren und/oder Glycidylether von ungesättigten Verbindungen sind.

16. Verfahren zur Herstellung des löslichen Acrylatcopolymerisats nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zu seiner Herstellung

a_1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomere mit mindestens 2 polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen

a_2) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, Monomere mit einer vernetzbaren Gruppe außer Hydroxyl- und Carboxylgruppen und

a_3) 20 bis 92 Gew.-% weiterer Monomere mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung.

in einem organischen Lösungsmittel bei 80 bis 130°C, vorzugsweise bei 90 bis 120°C, unter Verwendung von mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Polymerisationsreglers und unter Verwendung von Polymerisationsinitiatoren zu einem vorvernetzten, nicht gelierten Produkt copolymerisiert werden, wobei die Summe der Komponenten a_1 , a_2 , a_3 , a_4 und a_5 100 Gew.-% beträgt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsregler Mercaptogruppen enthaltende Verbindungen verwendet werden.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiatoren Peroxyester und/oder Azoverbindungen verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation zur Herstellung des Acrylatcopolymerisats so durchgeführt wird, daß eine Lösung des Polymerisats mit einem Festkörpergehalt von 40 bis 65 Gewichts-% resultiert.

20. Bindemittel, organisches Lösungsmittel, gegebenenfalls Pigmente, Füllstoffe und übliche Hilfsstoffe und Additive enthaltendes sowie gegebenenfalls durch einen Katalysator härtbare Überzugsmittel, enthaltend als wesentliches Bindemittel das lösliche Acrylatcopolymerisat nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 15 und ein zur Vernetzung derselben geeignetes Bindemittel.

21. Überzugsmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es als wesentliches Bindemittel

A) das lösliche Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 8 oder 9 und

B) einen Polyalkohol und/oder ein Polyamin mit mindestens 2 primären oder sekundären Aminogruppen enthält.

22. Überzugsmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es als wesentliches Bindemittel

A) das lösliche Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 10, 11, 12 oder 13 und

B) ein Di- oder Polyamin mit mindestens 2 primären oder sekundären Aminogruppen und/oder einen Polyalkohol enthält.

23. Überzugsmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es als wesentliches Bindemittel

A) das lösliche Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 14 oder 15 und

B) Verbindungen mit mindestens 2 Carboxylgruppen oder mindestens 2 primären oder sekundären Aminogruppen oder mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül enthält.

24. Verfahren zur Herstellung des Überzugsmittels nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Acrylatcopolymerisat mit der Polyalkoholkomponente und/oder der Polyaminkomponente sowie mit organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls Pigmenten, Füllstoffen und üblichen Hilfsstoffen und Additiven durch Mischen und gegebenenfalls durch Dispergieren zu einer Überzugsmasse verarbeitet wird.

25. Verfahren zur Herstellung des Überzugsmittels nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 10, 11, 12 oder 13 mit dem Di- oder Polyamin und/oder der Polyalkoholkomponente sowie mit organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls Pigmenten, Füllstoffen und üblichen Hilfsstoffen und Additiven durch Mischen und gegebenenfalls durch Dispergieren zu einer Überzugsmasse verarbeitet wird.

26. Verfahren zur Herstellung der Überzugsmittels nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das

lösliche Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 14 oder 15 mit Verbindungen mit mindestens 2 Carboxylgruppen oder mindestens 2 primären oder sekundären Aminogruppen oder mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül sowie mit organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls Pigmenten, Füllstoffen und üblichen Hilfsstoffen und Additiven durch Mischen und gegebenenfalls Dispergieren zu einer Überzugsmasse verarbeitet wird.

27. Verfahren zur Herstellung eines Überzuges, bei dem ein Überzugsmittel nach Anspruch 21, 22 oder 23, wobei dem Überzugsmittel gegebenenfalls ein Katalysator zugemischt werden kann, durch Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht wird und der Film zu einem fest haftenden Überzug gehärtet wird.

28. Beschichtetes Substrat, erhalten durch das Verfahren nach Anspruch 27.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein lösliches Acrylatcopolymerisat, erhältlich durch Copolymerisation von Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, Monomeren mit mindestens einer vernetzbaren Gruppe und weiteren polymerisierbaren Monomeren.

Aus der gattungsbildenden EP-A-1 03 199 ist ein Acrylatcopolymerisat bekannt, welches erhalten worden ist durch Copolymerisation von 10 bis 95 Gewichts-% t-Butylacrylat, 0,1 bis 3 Gewichts-% polyfunktioneller Monomere, wie beispielsweise Trimethylolpropantriacyrylat, 1 bis 30 Gewichts-% Comonomere mit einer funktionellen vernetzbaren Gruppe und 0 bis 80 Gewichts-% weiterer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Als Comonomere mit einer funktionellen vernetzbaren Gruppe werden carboxylgruppenhaltige und hydroxylgruppenhaltige Monomere genannt. Die verzweigte Acrylatcopolymerisate werden mit Polyepoxiden oder veretherten Amino-Formaldehyd-Harzen vernetzt. Die Vorteile der Überzugszusammensetzungen gemäß der EP-A-1 03 199 bestehen darin, daß die daraus erhaltenen Überzüge eine gute Feuchtigkeitsbeständigkeit aufweisen, und daß die Überzugszusammensetzungen einen hohen Festkörpergehalt aufweisen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die Eigenschaften der Überzugsmittel bzw. der Überzüge auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten zu verbessern in Hinsicht der Beständigkeit gegenüber langfristiger Belastung durch Chemikalien, Lösungsmittel, in Hinsicht auf die Benzinfestigkeit, die Elastizität der auf Basis der Überzugsmittel erhaltenen Überzüge, der Korrosionsbeständigkeit und in Hinsicht der Beständigkeit gegenüber langfristiger Belastung durch Wasser bzw. Wasserdampf. Die Zusammensetzungen sollen gegebenenfalls bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur aushärten und damit beispielsweise in der Autoreparaturlackierung einsetzbar sein. Weiterhin soll unter anderem aus wirtschaftlichen Gründen ein hoher Festkörpergehalt der härtbaren Überzugsmittel bei relativ geringer Viskosität erreichbar sein. Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein lösliches Acrylatcopolymerisat gelöst, welches einen höheren Anteil an einpolymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren aufweist als die in der EP-A-1 03 199 beschriebenen Acrylatharze. Im Vergleich zu linearen Acrylatharzen und den Acrylatharzen gemäß der EP-A-1 03 199 kann bei den erfindungsgemäßen Acrylatcopolymerisaten eine niedrigere Viskosität bei relativ hohem Festkörpergehalt erzielt werden. Erst durch die erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen während der Copolymerisation lassen sich Anteile von mehr als 3 Gewichts-% an mehrfach ungesättigten Monomeren in das Acrylatharz einbauen. Durch die stark verzweigte Struktur des Copolymerisats werden die funktionellen Gruppen des Harzes reaktiver, was einen großen Vorteil mit sich bringt.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch das eingangs genannte lösliche Acrylatcopolymerisat gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gewichts-%, bevorzugt 5 bis 25 Gewichts-%, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen

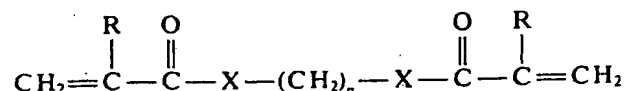
a2) 5 bis 50 Gewichts-%, bevorzugt 10 bis 35 Gewichts-%, Monomeren mit einer vernetzbaren Gruppe, außer Hydroxyl- und Carboxylgruppen und

a3) 20 bis 92 Gewichts-% weiteren Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe von a1, a2 und a3 100 Gewichts-% beträgt.

Bei den Monomeren der Komponente a2 handelt es sich um in der Literatur bekannte Comonomere mit einer beliebigen, vernetzbaren funktionellen Gruppe außer Hydroxyl- und Carboxylgruppen. Aus der US-PS 44 01 794 ist ein Polymer bekannt, welches erhalten worden ist aus Isocyanatoalkylestern einer ungesättigten Carbonsäure und anderen polymerisierbaren Monomeren. Dieses Isocyanatgruppen enthaltende Polymer wird mit Wasser gehärtet. Aus der EP-B 20 000 sind Polymere aus Monomeren mit aktivierten Estergruppen, beispielsweise Methacrylamidoglykolat, bekannt. Als Vernetzer für diese Polymere eignen sich Verbindungen mit mindestens zwei primären oder sekundären Aminogruppen pro Molekül. Die Härtung kann bei Temperaturen um Raumtemperatur bis etwa 200°C durchgeführt werden. Aus der DE-AS 20 64 916 ist ein Verfahren zur Herstellung von hitzehärtbaren Pulvern bekannt, wobei das Pulver aus einem epoxidgruppenhaltigen Mischpolymerisat und einer vernetzbaren Verbindung mit Carboxyl- oder Aminogruppen besteht.

Erfindungsgemäß können als Komponente a1 Verbindungen der allgemeinen Formel



in der bedeuten

R = H oder CH₃,
 X = O, NR', S mit R' = H, Alkyl, Aryl
 n = 2 bis 8

verwendet werden.

Beispiele für derartige Verbindungen sind Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat und Trimethylolpropantrimethacrylat. Selbstverständlich können auch Kombinationen dieser mehrfach ungesättigten Monomeren verwendet werden.

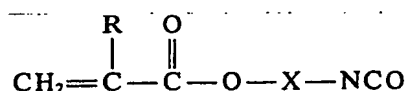
Weiterhin kann die Komponente a1 vorteilhaft ein Umsetzungsprodukt aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung und Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat oder eine mit einem ungesättigten Alkohol veresterte Polycarbonsäure oder ungesättigten Monocarbonsäure sein.

Ferner kann vorteilhaft als Komponente a1 ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats und eines ungesättigten Alkohols oder Amins verwendet werden. Als Beispiel hierfür sei das Reaktionsprodukt aus einem Mol Hexamethyldiisocyanat und 2 Mol Allylalkohol genannt.

Eine weitere vorteilhafte Komponente a1 ist ein Diester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 1500, vorzugsweise von weniger als 1000 und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Die weiteren polymerisierbaren Monomeren der Komponente a3 können vorteilhafterweise ausgewählt sein aus der Gruppe Styrol, Vinyltoluol, Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Alkoxyethylacrylate und Aryloxyethylacrylate und der entsprechenden Methacrylate, Ester der Malein- und Fumarsäure. Als Beispiele seien genannt Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Isopropylacrylat, Isobutylacrylat, Pentylacrylat, Octylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Hexadecylacrylat, Octadecylacrylat, Octadecenylacrylat, Pentylmethacrylat, Isoamylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylbutylmethacrylat, Octylmethacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Hexadecylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Butoxyethylacrylat, Butoxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid und Phenoxyethylacrylat. Weitere Monomere können eingesetzt werden, sofern sie nicht zu unerwünschten Eigenschaften des Copolymerisats führen. Die Auswahl der Komponente a3 richtet sich weitgehend nach den gewünschten Eigenschaften des Acrylatcopolymerisats in bezug auf Elastizität, Härte, Verträglichkeit und Polarität. Diese Eigenschaften lassen sich zum Teil mit Hilfe der bekannten Glasübergangstemperaturen der Monomeren steuern.

Vorteilhafterweise kommen als Monomeren der Komponente a2 Isocyanatgruppen enthaltende Monomere in Frage. Besonders bevorzugt sind hierbei Isocyanatoalkylester ungesättigter Carbonsäuren, die der allgemeinen Formel



entsprechen, in der bedeuten:

R = H, CH₃, C₂H₅

X = -(CH₂)₁₋₁₂-

Als Beispiele seien Isocyanatoethylacrylat und Isocyanatoethylmethacrylat genannt. Weitere geeignete Isocyanatgruppen enthaltende Monomere sind zum Beispiel Vinylisocyanat und 1 : 1 Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Monomeren mit aktivem Wasserstoff. Als Beispiel hierfür sei das 1 : 1 Umsetzungsprodukt aus Isophorondiisocyanat mit einem hydroxylgruppenhaltigen Monomeren genannt.

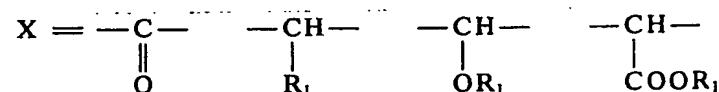
Die Monomeren der Komponente a2 können besonders bevorzugt aktivierte Estergruppen enthaltende Monomere sein, die der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:



mit R = H, Methyl, Ethyl

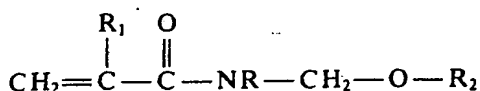
R₁ = Alkyl, Aryl,

R₂ = Alkyl



Als besonders bevorzugt ist hierbei Methacrylamidoglykolatmethylether zu nennen. Weitere aktivierte Estergruppen tragende Monomere sind Methacrylamidoglykolat und Methylmethacryloxiacetat.

Die Monomeren der Komponente a2 können auch Alkoxyethylacrylamide oder Alkoxyethylmethacrylamide der allgemeinen Formel



3 wobei

$\text{R}_1 = \text{H}$ oder Methyl bedeutet,

$\text{R}_2 = \text{H}$ oder Alkyl

$\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl

Werden in das erfindungsgemäße lösliche Acrylatcopolymerisat Monomere mit einer aktivierten Estergruppe oder Alkoxymethylacrylamide bzw. Alkoxymethylmethacrylamide einpolymerisiert, so können als weitere Monomere mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung bis zu 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomere, hydroxylgruppenhaltige Monomere und/oder bis zu 5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomere, carboxylgruppenhaltige Monomere in das Acrylatcopolymerisat einpolymerisiert werden.

Als Monomere mit einer zur Vernetzung befähigten Gruppe seien Monomere genannt, welche Glycidylgruppen enthalten. Die Glycidylgruppen enthaltenden Monomeren der Komponente a2 sind vorzugsweise Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren oder Glycidylether von ungesättigten Verbindungen. Als Beispiele seien genannt: Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylester der Malein- und Fumarsäure, Glycidylvinylphthalat, Glycidylallylphthalat, Glycidylallylmalonat.

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen löslichen Acrylatcopolymerisate, die dadurch gekennzeichnet sind, daß zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate

a1) mehr als 3 bis 30 Gewichts-%, bevorzugt 5 bis 25 Gewichts-%, Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen

a2) 5 bis 50 Gewichts-%, bevorzugt 10 bis 35 Gewichts-%, Monomere mit einer vernetzbaren Gruppe außer Hydroxyl- und Carboxylgruppen und

a3) 20 bis 92 Gewichts-% weiterer Monomere mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe von a1, a2 und a3 100 Gewichts-% beträgt, in einem organischen Lösungsmittel bei 80 bis 130°C, vorzugsweise bei 90 bis 120°C, unter Verwendung von mindestens 0,5 Gewichts-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Polymerisationsreglers und unter Verwendung von Polymerisationsinitiatoren zu einem vorvernetzten, nicht gelierten Produkt copolymerisiert werden. Durch die erfindungsgemäßen Polymerisationsbedingungen läßt sich überraschenderweise eine klare, transparente, nicht gelierte Lösung eines verzweigten Copolymerisats herstellen. Durch die Verwendung von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen wird eine Vorvernetzung der Copolymerisatmoleküle hervorgerufen, die aufgrund der erfindungsgemäßen speziellen Reaktionsbedingungen trotzdem nicht zu gelierten Produkten führt.

Vorteilhafterweise werden als Polymerisationsregler Mercaptogruppen enthaltende Verbindungen verwendet. Dabei ist darauf zu achten, daß bei Herstellung eines Acrylatcopolymerisats mit Isocyanatgruppen als Regler Mercaptoverbindungen mit tertiären SH-Gruppen, wie beispielsweise t-Dodecylmercaptan, verwendet werden. Verwendet man bei der Herstellung eines Acrylatcopolymerisats mit aktivierten Estergruppen Mercaptoethanol als Regler, so sollte die Polymerisationstemperatur 80–90°C möglichst nicht überschreiten.

Weiterhin ist es notwendig, Initiatoren bei der Polymerisation einzusetzen. Hierbei eignen sich insbesondere Peroxiester und/oder Azoverbindungen. Die Auswahl des Initiators richtet sich nach dem Anteil der eingesetzten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren. Bei niedrigem Anteil kann man die für solche Temperaturen üblichen Initiatoren, wie zum Beispiel Peroxiester, verwenden. Bei höherem Anteil an mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren werden vorzugsweise Azoverbindungen als Initiatoren eingesetzt.

Die Polymerisation zur Herstellung des löslichen Acrylatcopolymerisats wird so durchgeführt, daß eine Lösung des Polymerisats mit einem Festkörpergehalt von 40 bis 65 Gewichts-% resultiert. Nach der Polymerisation wird die Polymerisatlösung durch Abdestillieren von Lösungsmittel auf den gewünschten Festkörpergehalt konzentriert, vorzugsweise auf Festkörpergehalte von 60 Gewichts-%. Die so erhaltenen klaren Copolymerisatlösungen besitzen, auf einen Festkörpergehalt von 50 Gewichts-% eingestellt, eine Viskosität von 0,4 bis 10 dPas.

Die Erfindung betrifft auch Bindemittel, organische Lösungsmittel, gegebenenfalls Pigmente, Füllstoffe und übliche Hilfsstoffe und Additive enthaltende sowie gegebenenfalls durch Katalysatoren härtbare Überzugsmittel, enthaltend als wesentliche Bindemittel die zuvor beschriebenen löslichen, vernetzbaren Acrylatcopolymerisate und zur Vernetzung derselben geeignete Bindemittel.

Die Isocyanatgruppen enthaltenden Acrylatcopolymerisate können erfindungsgemäß mit einem Polyalkohol und/oder einem Polyamin vernetzt werden. Als geeignete Polyalkohole kommen alle Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül in Frage. Dabei sind einfache Di- und Polyole, wie Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, einsetzbar. Weitere geeignete Polyalkohole sind Polyesterpolyole und Polyacrylatpolyole. Geeignete Polyamine sind alle Verbindungen mit mindestens zwei vernetzenden Aminogruppen pro Molekül. Als Beispiele seien genannt Polyamidoamine, Di- und Polyamino-Alkyl- und Arylverbindungen, Diethylentriamin.

Die Erfindung betrifft auch Überzugsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als wesentliche Bindemittel lösliche Acrylatcopolymerisate, welche Monomere mit aktivierten Estergruppen sowie Alkoxymethylacrylamide oder Alkoxymethylmethacrylamide einpolymerisiert enthalten und Di- oder Polyamine, welche mindestens zwei primäre oder sekundäre Aminogruppen pro Molekül enthalten und/oder einen Polyalkohol enthält.

Geeignete vernetzende Di- oder Polyamine sind beispielsweise 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,2-Butylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1,7-Heptandiamin, Diethylentriamin, Xylyldiamin, 1,2-Diaminocyclohexan, 2,2-Bis(4-Aminocyclohexyl)propan und Bis(Hexamethylentriamin). Gut geeignet sind auch Umsetzungsprodukte aus 1 Mol Maleinsäuredialkylester mit 3 Mol Diamin.

Andere geeignete Di- oder Polyamine sind Polyamidharze, beispielsweise Kondensationsprodukte aus dimerisierten Fettsäuren und difunktionellen Aminen, wie beispielsweise Ethylendiamin. Weitere Aminogruppen enthaltende Polymere schließen Acrylatharze, Polyesterharze und Polyurethanharze ein.

Als geeignete Polyalkoholkomponente kommen alle Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül in Frage.

Die Erfindung betrifft auch ein Überzugsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, das es als wesentliche Bindemittel das zuvor beschriebene lösliche Acrylatcopolymerisat mit Glycidylgruppen und Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylgruppen oder mindestens zwei primären oder sekundären Aminogruppen oder mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül enthält.

Als Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylgruppen pro Molekül kommen beispielsweise Acrylharze in Frage, welche carboxylgruppenhaltige Monomere einpolymerisiert enthalten. Als Verbindungen mit mindestens zwei primären oder sekundären Aminogruppen pro Molekül eignen sich die bereits obengenannten Di- oder Polyamine. Als Verbindung mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül kommen niedermolekulare Di- oder Polyole, Acrylatole oder Polyesterpolyole in Frage.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der obengenannten Überzugsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die zuvor beschriebenen löslichen Acrylatcopolymerisate zusammen mit der Vernetzkomponente sowie mit organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls Pigmenten und üblichen Hilfsstoffen und Additiven durch Mischen und gegebenenfalls durch Dispergieren zu einer Überzugsmasse verarbeitet wird. Unter der Vernetzungskomponente sind alle Verbindungen zu verstehen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die zur Reaktion mit den vernetzbaren funktionellen Gruppen des löslichen Acrylatcopolymerisats befähigt sind.

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung eines Überzugs, bei denen die bereits obengenannten Überzugsmittel, wobei dem Überzugsmittel gegebenenfalls ein Katalysator zugemischt werden kann, durch Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht wird und der Film zu einem festhaftenden Überzug gehärtet wird.

Die Erfindung betrifft auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.

Die erfindungsgemäßen Überzüge weisen hervorragende Eigenschaften im bezug auf die Beständigkeit gegenüber Chemikalien, gegenüber Lösungsmitteln, gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf auf. Sie zeigen gute Ergebnisse bei der Prüfung auf Bezinfestigkeit. Außerdem sind die Filme elastisch und korrosionsbeständig.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

A) Herstellung erfindungsgemäßer Copolymerisate (Bindemittel A)

In den folgenden Beispielen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, alle Prozentangaben auf Gewichtsprozent, alle Angaben von Teilen auf Gewichtsteile. Die Festkörperwerte wurden in einem Umluftofen bestimmt nach 1 Stunde bei 130°C. Die Viskositäten wurden auf einem Kegel-Platte-Viskosimeter bestimmt.

A) Acrylatharz I

In einem 3 l-Edelstahlkessel werden vorgelegt

Vorlage:

185 Teile Butanol

274 Teile Toluol

Die Vorlage wird auf 80°C erhitzt, innerhalb 3 h wird gleichmäßig Zulauf 1 zudosiert:

Zulauf 1:

300 Teile Methacrylamidoglycolatmethylether

275 Teile Methylmethacrylat

250 Teile n-Butylacrylat

25 Teile Acrylsäure

150 Teile Hexandioldiacrylat

45 Teile Mercaptoethanol

200 Teile Butanol

Vor der Verwendung der Zulaufmischung 1 wird die Mischung vorsichtig auf 30°C erwärmt, ein geringer Anteil unlöslicher Nebenprodukte des Methacrylamidoglycolatmethylethers wird abfiltriert, als Zulauf 1 wird das klare Filtrat verwendet.

Innerhalb 3,5 h wird Zulauf 2 zudosiert.

Zulauf 2:

36 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)

60 Teile Butanol

84 Teile Toluol

Die Temperatur während der Polymerisation wird bei 80°C gehalten, nach Initiatorzulaufende wird 5 h bei 70°C nachpolymerisiert.

Die so erhaltene Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von 49,2%, eine Säurezahl von 36,9 und eine Viskosität von 6,2 dPas (original).

Die Dispersität der Acrylatharzlösung beträgt laut Gelpermeationschromatographie 13,34.

Herstellung eines Polyaminvernetzters A

In einem 3 l-Edelstahlkessel werden gemischt:

957 Teile Toluol

510 Teile Isophorondiamin

Die Mischung wird auf 75–80°C erwärmt, innerhalb 2,5 h werden bei dieser Temperatur

144 Teile Maleinsäuredimethylester

zudosiert. Danach wird der Kesselinhalt langsam innerhalb von 6 h auf 128°C erhitzt, wobei

1014 Teile einer Mischung aus Toluol und Methanol abdestillieren.

Zu dem Produkt werden weitere

450 Teile Toluol gegeben und erneut abdestilliert. Lösungsmittelreste werden unter Vakuum bei 80°C entfernt.

Das so erhaltene Produkt wird in

597 Teilen Ethanol

gelöst, die Vernetzerlösung hat einen Festkörper von 49,5%, eine Viskosität von 0,6 dPas (original) und ein

Aminäquivalentgewicht von 140 ± 5 .

Acrylatharz II

In einem 3 l-Edelstahlkessel werden vorgelegt

Vorlage:

471,5 Teile Xylol

943 Teile 1-Methoxipropylacetat-2

Die Vorlage wird auf 110°C erwärmt, innerhalb von 3 h wird gleichmäßig zudosiert:

Zulauf 1

225 Teile Methylmethacrylat

375 Teile Glycidylmethacrylat

300 Teile Styrol

300 Teile n-Butylacrylat

225 Teile Hexandioldiacrylat

75 Teile Butylmethacrylat

67,5 Teile Mercaptoethanol

Innerhalb von 3,5 h wird Zulauf 2 zudosiert; beide Zuläufe werden gleichzeitig gestartet.

Zulauf 2:

51 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)

136 Teile 1-Methoxipropylacetat-2

68 Teile Xylol

Während des Zulaufs wird die Temperatur bei $110^\circ \pm 1^\circ$ gehalten. Nach Ende von Zulauf 2 wird 3 h bei 110°C nachpolymerisiert. Die so erhaltene, klare farblose Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von 49,2% (2 h 100°C), eine Viskosität von 2,3 dPas (original) und ein Epoxidäquivalentgewicht von 615.

B) Herstellung und Prüfung von Lacken mit den erfindungsgemäßen Copolymerisaten

Beispiel 1

Folgende Komponenten werden miteinander vermischt

35,7 Teile Acrylatharz I

11,9 Teile Vernetzer A

0,3 Teile 2-Hydroxypyridin

18,0 Teile n-Butanol

Von der Mischung werden Filme von 200 µm auf Glastafeln aufgerakelt und bei Raumtemperatur trocknen lassen.

Nach 5 d Trocknung bei Raumtemperatur wurde gefunden:

Pendelhärte 130"

Benzintest (5') keine Erweichung, keine Markierung

Doppelhübe mit Methylcelylketon 200

Beispiel 2

Folgende Komponenten wurden gemischt:

25,4 Teile Acrylatharzlösung II

8,2 Teile Vernetzer A

1,0 Teile n-Butanol

1,4 Teile 2-Ethylhexanol

Von der Mischung wurden Filme von 200 µm auf Glastafeln aufgerakelt und 20' bei 130°C eingebrannt.

Pendelhärte nach Ofen 119"

Benzintest (5') keine Erweichung

sehr leichte Markierung (nach 10 min reversibel)

Beispiel 3

Die Pigmentpaste wird nach folgender Rezeptur 40 min. auf einer Laborsandmühle dispergiert.

Paste A			
Acrylatharz II	50,0	5	
Titandioxid-Rutil-Pigment	40,0		
Schichtsilikat	0,5		
Xylol	4,5		
Methoxypropylacetat	5,0		
Nach folgender Rezeptur wird ein Decklack angesetzt, mittels Rakel auf Glasplatten aufgezogen (Trockenschichtstärke 40 µm), bei Raumtemperatur oder forciert 30 Minuten bei 60°C getrocknet, 1 Tag bei Raumtemperatur gelagert und dann geprüft.			
Paste A	60,0		
Acrylatharz II	30,0		
Xylol	4,0	15	
Methoxypropylacetat	4,0		
Siliconöllösung	2,0		
Umsetzungsprodukt von 1 Mol			
Maleinsäuredimethylester mit 3 Mol Isophorondiamin	18,7	20	

Ergebnisse:

Trocknung:

30 min
60 °C

Raumtemperatur

Schichtstärke:

40 µm

40 µm

25

Pendelhärte 1 Tag

53 sec.

25 sec.

Beständigkeit gegen Benzin nach 1 Tag

leichte Markierung

leichte Markierung

30

35

40

45

50

55

60

65